

修士学位論文要約（令和4年3月）

量子カスケードレーザと中空光ファイバによる 一酸化窒素濃度の高精度測定に関する研究

船木 達哉

指導教員：松浦 祐司

High-precision measurement of nitric oxide concentration using a quantum cascade laser and hollow optical fiber

Tatsuya FUNAKI

Supervisor: Yuji MATSUURA

Nitric Oxide (NO) is produced constantly in our bodies and performs extremely important physiological functions. We performed spectroscopic analysis of NO concentration using a hollow optical fiber. In the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) measurement, it was necessary to remove water vapor by using a desiccant because the absorption bands of water and that of NO at around 5.2- μm wavelength overlap. The detection limit was 5 ppm due to a decrease in the signal-to-noise ratio (SNR) caused by insufficient power of the FTIR light source. In the QCL measurement, we developed an automated measurement system for rapid and accurate measurement. We could detect NO peaks avoiding water vapor absorption owing to the narrow spectral linewidth of the QCL. It was found that the output power of QCL was more stable by controlling the device temperature than by controlling the drive current. We finally succeeded in detecting the absorption peak of NO of 5 ppm.

1. はじめに

一酸化窒素は酸性雨や光化学スモッグといった大気汚染の原因物質の1つとしてよく知られたガスである。このように有毒なガス分子であるNOが私たちの体内において恒常的に産生され、血管拡張作用などの極めて重要な生理機能を果たしていることが明らかになってきた。¹⁾ NOは呼気や皮膚ガスに含まれることが分かっており、生体ガス中のNOが生体内のNO産生を反映し、疾患の指標になるのではないかと期待されている。しかし、生体ガス中に含まれるNOの濃度はppbオーダーであり、測定には高感度な検出が必要とされる。これまで高速かつ簡易に複数成分の分析が可能である赤外分光法が広く研究されてきた。従来は高感度化のために長光路ガスセルが用いられてきたが、セル形状により必要試料が増加してしまい、微量である生体ガスの分析には不向きであった。そこで、本研究では中空光ファイバのガスセルとしての利用を提案した。中空光ファイバはコアが空気のため赤外光の伝送が可能であると同時に微小容量なガスセルとしても機能する導波路である。この中空光ファイバを用いてNO濃度の赤外分光分析を行った。

2. FTIRを用いた分光測定

まず、フーリエ変換分光光度計(FTIR)を用いて測定を行った。ガスセルとして用いる中空光ファイバにはガス流入のために赤外に吸収をもたないZnSe窓を取り付けた。測定条件は積算回数256回、分解能 1 cm^{-1} 、掃引範囲 $400\text{ cm}^{-1}\sim 7000\text{ cm}^{-1}$ とし、バックグラウンドに窒素、サンプルに10 ppmのNOを用いた。しかし水とNOの吸収帯が重なっているためそのままではNOの吸収ピークを検出することはできなかった。そこで水蒸気除去のために乾燥剤であるモレキュラーシーブにガスを一度通してからファイバに流入するようにした。その結果図1に示すようにNOの櫛型の吸収ピークを測定することができた。

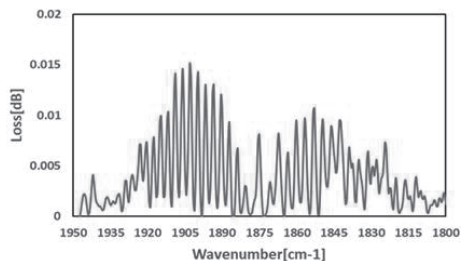


図1 FTIR測定による10-ppm NOガスの
吸収スペクトル

10 ppm 以下の濃度についても同様に測定を行ったが FTIR の光源の強度不足による SN 比の低下のため 5 ppm が検出限界であった。

3. 量子カスケードレーザを用いた分光測定

高出力な中赤外光源である量子カスケードレーザ (QCL) を用いて NO の分光分析を行った。QCL は素子温度と駆動電流を変化させることで発振波長のチューニングが可能であり、さらにスペクトル線幅が非常に狭く高分解能なため水の吸収を避けた NO のピーク検出が期待できる。

発振波長のチューニング可能範囲に存在する 1909.1 cm^{-1} の吸収ピークをターゲットに濃度 10 ppm の NO ガスの測定を行った。しかし手動での測定では時間がかかり測定の間 QCL の出力変動の影響を受けてしまうためピーク検出はできなかった。そこで高速かつ正確な測定のために測定とデータ取得の自動化を行った。

まず QCL を駆動電流で制御して測定を行った。この時素子温度を 9 $^{\circ}\text{C}$ に固定し、駆動電流を 100 mA~150 mA まで 0.1 mA 刻みで変化させた。10-ppm NO の測定結果を図 2 に示す。

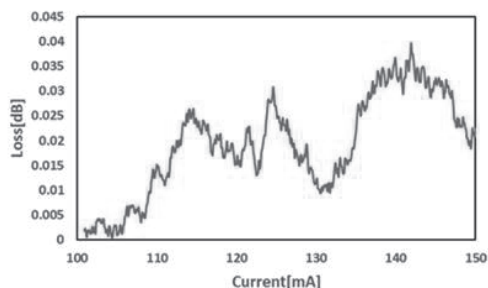


図 2 駆動電流制御により測定した 10-ppm NO の吸収スペクトル

122 mA と 125 mA において 1909.8 cm^{-1} と 1909.1 cm^{-1} にある NO の吸収ピーク検出に成功した。115 mA と 140 mA にあるのは 1910 cm^{-1} と 1909 cm^{-1} の水の吸収ピークであり、水と NO のピークを分けて検出することができた。しかし、駆動電流制御ではステップ移行が不安定なため測定ごとにピーク形状に大きくばらつきが見られた。

そこでより安定であることが期待される素子温度制御により測定を行った。この時駆動電流を 115 mA に固定し、素子温度を 0 $^{\circ}\text{C}$ ~25 $^{\circ}\text{C}$ まで 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 刻みで変化させた。10-ppm NO の測定結果を図 3 に示す。10 $^{\circ}\text{C}$ と 13 $^{\circ}\text{C}$ においてそれぞれ 1909.8 cm^{-1} と 1909.1 cm^{-1} にある NO の吸収ピーク検出に成功した。7 $^{\circ}\text{C}$ と 20 $^{\circ}\text{C}$ には水の吸収ピークが

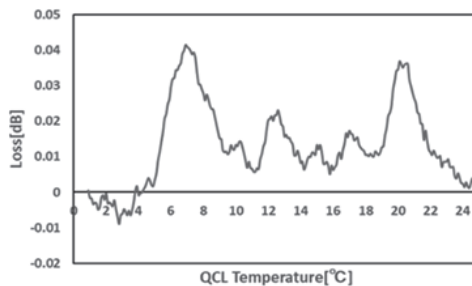


図 3 素子温度制御により測定した 10-ppm NO の吸収スペクトル

見られた。濃度 5 ppm の NO ガスに対して同様にして測定した結果を図 4 に示す。微弱ではあるもののピーク検出に成功した。しかし、SN 比の低下により現状では 5 ppm が検出限界であり、ppb オーダーの検出にはファイバの長尺化による吸収損失の増大等が必要である。

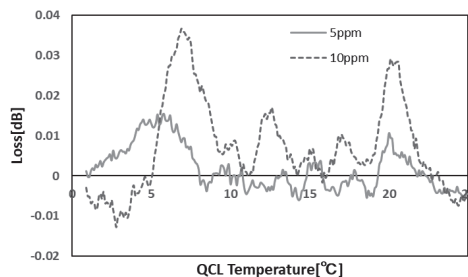


図 4 素子温度制御により測定した 5-ppm NO の吸収スペクトル

5. まとめ

生体内で重要な生理作用を持つ NO を対象として長光路かつ微小容量である中空光ファイバを用いて赤外分光分析を行った。FTIR 測定では乾燥剤による水蒸気除去を行い NO の吸収ピークを検出できた。しかし、光源の強度不足のため 5 ppm が検出限界であった。そこで高出力である QCL を用いて分光分析を行った。出力変動の影響を抑えるために測定とデータ取得の自動化を行うことで NO のピーク検出に成功した。また QCL は駆動電流よりも素子温度による制御の方が安定していた。微弱ではあるものの 5 ppm までの吸収ピークの検出をすることができた。

文献

- 1) 松本明郎, “一酸化窒素(NO)による生理機能調節とその破綻”, 基礎老化研究 38 巻 3 号 (2014)